

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-093029

(43)Date of publication of application : 03.04.1990

(51)Int.Cl. C22C 1/05
C22C 1/10

(21)Application number : 63-242227

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.09.1988

(72)Inventor : SHIMAMURA KEIZO
AISAKA TATSUYOSHI
AMANO KAGETAKA

(54) MANUFACTURE OF OXIDE DISPERSION STRENGTHENED ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To uniformly disperse fine oxide grains into a mother metal by oxidizing an alloy of which elements for the formation of oxide grains having the oxide-forming free energy smaller than that of the mother metal enters a solid solution into the mother metal and thereafter selectively reducing the mother alloy only.

CONSTITUTION: Elements for the formation of oxide grains having the oxide-forming free energy smaller than that of a mother metal enter a solid solution into the mother alloy. The alloy is oxidized in an oxidizing atmosphere and is converted into perfect oxides. The oxides are reduced in a reducing atmosphere where the elements to be added are not reduced into metal and only the oxide of the mother metal is selectively converted into metal. Then, fine oxide grains are uniformly dispersed into the mother metal, by which the strength of the alloy is improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-93029

⑬ Int.Cl.⁵C 22 C 1/05
1/10

識別記号

府内整理番号

B 7619-4K
K 7518-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)4月3日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 酸化物粒子分散強化型合金の製造方法

⑬ 特 願 昭63-242227

⑬ 出 願 昭63(1988)9月29日

⑭ 発明者 島村 慶三 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑭ 発明者 逢坂 達吉 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝小向工場内

⑭ 発明者 天野 景隆 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑭ 出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑭ 代理人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明細書

1. 発明の名称

酸化物粒子分散強化型合金の製造方法

2. 特許請求の範囲

母相となる金属に該金属よりも酸化物生成自由エネルギーが小である酸化物粒子生成用の元素を固溶し、この合金を酸化雰囲気中で酸化して完全な酸化物に転換する工程と、この酸化物中の添加元素が金属まで還元されない雰囲気中で該酸化物を還元して母相となる金属の酸化物のみを選択的に金属まで転換する工程とを具備したことを特徴とする酸化物粒子分散強化型合金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の目的】

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化物粒子分散強化型合金の製造方法に関する。

(従来の技術)

金属の母相中に微細な硬質粒子を分散して該金属の強度を高める分散強化型合金は、高い温度

に至るまでその強化機能を失わず、かつ比較的少量の分散粒子の添加で充分な強化効果を示すなどの特徴を有するため、広く使用されている。この分散強化型合金の強度を高めるためには、分散粒子を非常に微細な状態で金属母相に分散させる必要があり、分散が不均一で粗いと高い強度が得られない。例えば、母相となる金属粒子と硬質粒子とをボールミル等により単に機械的に混合したのでは、微細な硬質粒子を金属粉末中に均一に分散できず、従って強度の高い分散強化型合金を得ることができない。

このようなことから、金属の母相中に非常に微細な分散粒子を分散させて分散強化型合金を製造する方法として特開昭61-31173号公報等に開示されている内部酸化法がある。この方法は、銅合金などに適用されており、例えば銅合金の場合、銅と銅に比べて酸化され易い元素とからなる合金の粉末又は切粉を酸化雰囲気中で加熱して表面を酸化させ、これを密閉容器に封入して加熱することによって表面の酸素を内部に拡散させ、合金粉末

の添加元素の酸化物粒子を内部に分散させた粉末又は切粉を得る方法である。かかる方法によれば、微細な分散粒子が銅母相に均一に分散された分散強化型鋼合金を得ることができるもの、次のような問題があった。即ち、前記合金粉末表面の酸素を内部に拡散させて添加元素を完全に酸化させる内部酸化処理は、どうしても一部の添加元素は酸化されず固溶元素として銅母相中に残留し易い。添加元素が銅母相中に固溶して残留すると、分散強化型鋼合金の電気伝導度は大幅に低下する問題を生じる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、非常に微細な酸化物粒子が均一に分散され、優れた強度を有し、同時に添加元素の母相への残留がなく該母相のもつ電気伝導度性等の低下を解消した酸化物粒子分散強化型合金の製造方法を提供しようとするものである。

のであればよい。かかる金属としては、例えばCr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Sn、W、Re、Pbを挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上の合金の状態で使用することが可能である。また、前記酸化物粒子生成用の金属としては、例えば、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mo、Fe、Sr、Y、Zr、Nb、Hf、Ta、或いはLaなどの希土類元素を挙げることができ、これらは単独でも2種以上の合金の状態で使用してもよい。但し、添加元素としてCr、Feを用いる場合には母相となる金属は該添加元素とは異なるものを使用することが必要である。

次いで、前記母相となる金属に前記酸化物粒子用の元素を固溶した合金を調製する。この合金の調製方法としては、例えば溶解法、粉末焼結法などの通常方法で行なうことができるが、前記元素を母相となる金属に可能な限り均一に固溶させることができが望ましい。また、母相となる金属に対する酸化物粒子生成用の元素の固溶量は、最終的に製

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明は、母相となる金属に該金属よりも酸化物生成自由エネルギーが小である酸化物粒子生成用の元素を固溶し、この合金を酸化雰囲気中で酸化して完全な酸化物に転換する工程と、この酸化物中の添加元素が金属まで還元されない雰囲気中で該酸化物を還元して母相となる金属の酸化物のみを選択的に金属まで転換する工程とを具備したことを特徴とする酸化物粒子分散強化型合金の製造方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、母相となる金属及び該金属よりも酸化物生成自由エネルギーが小である酸化物粒子生成用の元素を用意する。ここに用いる母相となる金属は、通常の酸化雰囲気中で熱処理する方法等により酸化物に転換でき、かつ前記酸化により生成された酸化物が通常得られる還元性雰囲気で熱処理するか、もしくは還元材と共に熱処理するなどの方法により再び金属の状態に転換できるようなも

造された分散強化型合金の金属母相に対して酸化物に転換された状態にて1~10体積%となるようにすることが望ましい。この理由は、酸化物換算での量を1体積%未満にすると分散強化型合金の強度向上に充分に達成できず、かといって酸化物換算での量が10体積%を越えると分散強化型合金の電気伝導度の低下が著しくなる恐れがあるからである。

次いで、前記合金を酸化雰囲気中で熱処理して完全な酸化物に転換する。この工程において、合金が塊状であると酸化処理に長時間を必要とするため、酸化処理に先立って合金を粉碎するか切粉にするなどして酸化され易い小片にすることが望ましい。また、ガス・アトマイズ法、REP法などにより微粉末状の合金を調製し、これを酸化処理してもよい。更に、酸化工程において酸化反応での発熱量が非常に大きい場合には、酸化処理中の合金及び酸化物の混合物の温度が上昇し過ぎ、混合酸化物中的一方又は両者の酸化物粒子が粗大化することもある。かかる場合には、酸化性ガス

の酸化ボテンシャルを調節するか、もしくは酸化性ガスの流量を調節して酸化工程中の合金と酸化物との混合物の温度が過度に上昇しないようとすることが望ましい。

次いで、前記酸化処理により得られた複酸化物もしくは混合酸化物中の母相となる金属の酸化物を選択的に還元して母相となる金属に変換する。この工程において、一様な還元を行なうために酸化物を予め粉碎することが望ましい。但し、酸化工程により得られた酸化物が混合酸化物で、夫々の酸化物の比重などの特性が異なる場合には、粉碎工程で酸化物の相互分離を生じる恐れがあるため、長時間の粉碎を避けることが望ましい。また、前記還元工程では還元ボテンシャルを調節した雰囲気中で母相となる金属の酸化物のみを選択的に金属状態になるまで行なわれるため、酸化物粒子となる添加元素の酸化物は全く還元されないか、部分的に還元されて低級の酸化物となるに止まる。更に、還元工程において還元反応での発熱量が非常に大きい場合には、選択還元処理中の金属及び

酸化物の混合物の温度が上昇し過ぎ、酸化物粒子が粗大化する恐れがある。かかる場合には、還元性ガスの還元ボテンシャルを調節するか、もしくは還元性ガスの流量を調節して選択還元工程中の金属と酸化物との混合物の温度が過度に上昇しないようとすることが望ましい。なお、選択還元工程中、特にその後期には酸化物粒子の粗大化が生じない範囲で温度を高くすることが望ましい。かかる操作により、酸化物粒子（分散粒子）が分散された合金粒子の粒径を大きくでき、これによって選択還元工程以降での分散強化型合金粉末の酸化による汚染を避けることが可能となる。

以上の工程により製造された酸化物粒子分散強化型合金粉末は、通常の粉末冶金的手法により成形、還元性もしくは不活性の雰囲気中で焼結してピュレットされる。この工程において、前記分散強化型合金粉末は塊状にならること多いため、成形に先立って粉碎することが望ましい。但し、この粉碎工程では前述した酸化工程後の粉碎と同様な理由によりあまり長時間の粉碎は避けるこ

とが望ましい。また、前記ピュレット製造においては成形と焼結を同時に行なうホットプレス法を採用し得る。かかるホットプレス法では、通常の成形、焼結プロセスに比べて低温度で行なうことができるため、分散された酸化物粒子の粗大化が防止され、より微細な酸化物粒子が分散されたピュレットを得ることが可能となる。

なお、前述した酸化工程で得られた合金の複酸化物もしくは混合酸化物をそのまま、又は予め粉碎した後に型内に入れ、該酸化物中の母相となる金属の酸化物のみを選択的に還元するように還元ボテンシャルを調節された雰囲気中でホットプレスして、成形、還元、焼結を同時に行なってもよい。また、前述した酸化工程で得られた合金の複酸化物もしくは混合酸化物に炭素などの固体還元剤の粉末を混合した後、型内に入れ、不活性雰囲気もしくは還元性雰囲気中でホットプレスして、成形、還元、焼結を同時に行なってもよい。かかる工程によって得られた酸化物粒子を分散した合金ピュレットは、必要に応じて圧延、鋸造などの

二次加工を施してもよい。

（作用）

本発明によれば、母相となる金属に酸化物粒子生成用の元素を固溶することによって、該母相金属に元素が均一に分散された合金を調製でき、この合金を酸化雰囲気中で酸化して完全な酸化物に転換し、更に酸化物中の添加元素が金属まで還元されない雰囲気中で該酸化物を還元することによって、母相となる金属の酸化物のみが選択的に金属に転換されるため、母相金属に分散粒子としての添加元素の酸化物粒子が均一に分散され、優れた高強度性を有し、同時に添加元素の母相への移入がなく該母相のもつ電気伝導度性等の低下を解消した酸化物粒子分散強化型合金を調製できる。

（実施例）

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

実施例1

まず、銅とアルミニウムとを真空溶解して銅-アルミニウム合金（アルミニウム含有量0.8重量%）インゴットを調製した後、該インゴットを切

削して厚さ約0.2 mmの切粉を作製した。つづいて、この切粉を大気中で950 °C、18時間の酸化処理を行なって完全に酸化物に転換した。次いで、得られた酸化物を還元炉中に入れ、アルゴンと水素の混合比が3 : 1 (体積比)、全圧1気圧の混合ガスを3 L/min (20°C、1気圧での値)の流量で流しつつ、徐々に昇温して還元を行ない、炉の温度が900 °Cに到達した時に昇温を停止して炉の温度を900 °Cに保持し、ひきつづきアルゴンの供給を停止して3 L/minの純水素気流中で1時間保持した。冷却後、還元して得られた分散強化型鋼合金粉末をカーボン型中に充填し、真空中、900 °Cの温度にて400kg/cm²の圧力でホットプレス成形を行なって分散強化型鋼合金のピュレットを製造した。得られたピュレットは、鋼母相中に3体積%の酸化アルミニウム粒子が均一に分散されていた。

比較例

市販の内部酸化法により得られたアルミナ分散強化型鋼合金粉末 (酸化アルミニウム含有量8.0

体積%)をカーボン型中に充填し、純アルゴン気流中、900 °Cの温度にて400kg/cm²の圧力でホットプレス成形を行なってアルミナ分散強化型鋼合金のピュレットを製造した。なお、前記市販の内部酸化法により得られたアルミナ分散強化型鋼合金について分析したところ、酸化アルミニウムの含有量が2.4 体積%で、かつ鋼母相に0.13質量%のアルミニウムが固溶していることが確認された。

しかし、本実施例1及び比較例の分散強化型鋼合金のピュレットについて室温における比抵抗と導電率、液体ヘリウム温度における比抵抗及び残留抵抗比を測定した。また、各ピュレットから切り出した試験片を用いて室温において引張り試験を行ない、引張り強さ、0.2%耐力及び伸びを測定した。これらの結果を下記第1表に示した。

第 1 表

	実施例1	比較例
室温での比抵抗 (μΩ cm)	1.81	2.21
室温での導電率 (% IACS)	80.5	78.0
液体Heでの比抵抗 (μΩ cm)	0.037	0.280
残留抵抗比 (RRR)	51.8	7.9
引張り強さ (kg/mm ²)	55.0	52.0
0.2%耐力 (kg/mm ²)	51.0	44.0
伸び (%)	17	10

実施例2

まず、ニッケルとアルミニウムとを真空溶解してニッケル-アルミニウム合金 (アルミニウム含有量0.4 質量%) インゴットを鋳造した後、該インゴットを切削して厚さ約0.2 mmの切粉を作製した。つづいて、この切粉を大気中で1050°C、21時間の酸化処理を行なって完全に酸化物に転換した。次いで、得られた酸化物を還元炉中に入れ、アルゴンと水素の混合比が1 : 1 (体積比)、全圧1

気圧の混合ガスを3 L/min (20°C、1気圧での値)の流量で流しつつ、1000°C、2時間還元した。冷却後、還元して得られた分散強化型ニッケル合金粉末をカーボン型中に充填し、真空中、1050°Cの温度にて400kg/cm²の圧力でホットプレス成形を行なって分散強化型ニッケル合金のピュレットを製造した。

得られたピュレットは、ニッケル母相中に2体積%の酸化アルミニウム粒子が均一に分散されていた。また、室温におけるピッカース硬さを測定したところ、820と高い値を有していることが確認された。

【発明の効果】

以上詳述した如く、本発明によれば非常に微細な酸化物粒子が均一に分散され、優れた強度を有し、同時に添加元素の母相への残留がなく該母相のもつ電気伝導性等の低下を解消した酸化物粒子分散強化型合金の製造方法を提供できる。

出願人代理人 井理士 鈴江武臣

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成8年(1996)8月6日

【公開番号】特開平2-93029

【公開日】平成2年(1990)4月3日

【年通号数】公開特許公報2-931

【出願番号】特願昭63-242227

【国際特許分類第6版】

C22C 1/05 B 7412-4K

1/10 K 9269-4K

手 細 著 正 等

平成 7.5.15 日

特許庁長官 高島 章 譲

1. 事件の表示
特願昭63-242227号

2. 発明の名称
酸化物粒子分散強化型合金の製造方法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

(307) 株式会社 東芝

4. 代理人
東京都千代田区霞が関3丁目7番2号
錦栄内外国特許事務所内

〒100 電話03(3502)3181(大代表)
(5847) 代理士 錦 江 武 康

5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

(1) 明細書中第11頁3行目の「転換した。」の後に「ここで、この酸化物をX線回折で分析したところ、Cuのピークは認められなかった。」という文章を追加する。

(2) 明細書中第11頁17行目の「いた。」の後に下記文章を追加する。
記

錦栄相中のアルミニウムの固溶量は、0.01重量%以下であった。固溶量の測定は、分散強化型鋼合金サンプルをアンモニア水と過酸化水素との混合溶液で加熱溶解し、この混合溶液に不溶である分散粒子の沈殿を生じさせ、この沈殿物を0.05μmのフィルタを2枚重ねたものにより通過分離し、溶液を吸光度法にて定量分析することにより行った。

比較例1

実施例1と同様な切粉を大気中で500°C、2時間の酸化処理を行った以外、実施例1と同様な手順により分散強化型鋼合金のビュレットを製造した。なお、前記切粉を酸化物に転換した後、X線回折による分析を行ったところ、Cuのピークが認められた。

得られたビュレットを分析した。その結果、酸化アルミニウムは2.6体積%で、錦栄相に0.11重量%のアルミニウムが固溶していることが確認された。

(3) 明細書中明細書中第11頁18行目において「比較例」とあるを「比較例2」と訂正する。

(4) 明細書中第12頁9行目において「比較例」とあるを「比較例1、2」と訂正する。

(5) 明細書中第13頁の第1表を下記のように訂正する。

第1表

	実施例1	比較例1	比較例2
室温での比抵抗 ($\mu \Omega \text{cm}$)	1.91	2.12	2.21
室温での導電率 (%IACS)	90.5	81.5	78.0
液体ヘリウムでの比抵抗 ($\mu \Omega \text{cm}$)	0.037	0.169	0.280
残留抵抗比 (RRR)	51.6	12.5	7.9
引張り強さ (kg/mm^2)	55.0	53.2	52.0
0.2%耐力 (kg/mm^2)	51.0	50.5	44.0
伸び (%)	17	11	10
酸化アルミニウム含有率 (体積%)	3.0	2.6	2.4
銅母板中のアルミニウム の固溶量 (重量%)	0.01以下	0.11	0.13